云 南 植 物 研 究 1987；9（1）：103—107
Acta Botanica Yunnanica

黑蒴中的单萜甙类化合物

杨仁洲* 周 俊

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要 自黑蒴（*Melasma arvense*〔Benth.〕H.-M.）根中分离鉴定了羟基-β-紫罗兰酮葡萄醣甙（hydroxy-β-ionone glucoside 1）和一新的环烯醚萜甙—桃叶珊瑚甙元-1-O-β-龙胆双醣甙（aucubigenin-1-O-β-gentiobioside 2）。

关键词 黑蒴；新环烯醚萜甙

前二报我们报告了自黑蒴〔*Melasma arvense*（Benth.）H.-M.〕根中鉴定了玉叶金花甙（mussaenoide）、桃叶珊瑚甙（aucubin）和一新的C_{13}萜甙——黑蒴甙（melasmoside）[1，2]。本文报告羟基-β-紫罗兰酮葡萄醣甙（hydroxy-β-ionone glucoside 1，略称甙A）和一新的环烯醚萜甙——桃叶珊瑚甙元-1-O-β-龙胆双醣甙（aucubigenin-1-O-β-gentiobioside 2，甙G）的鉴定。

甙G和A分别自活性碳柱层析（水：乙醇＝9：1和7：3—6：4）洗脱部份得到。

甙A自丙酮中得针晶（得率约0.01%），mp 215—217°C，$C_{19}H_{32}O_8$，薄层层析R_f值比黑蒴甙略高，其光谱数据表明它与黑蒴甙有着相似的结构[2]。甙A经酸水解后纸层析检查仅有葡萄醣存在。甙A经常法乙酰化可得到四乙酸酯衍生物。比较甙A和黑蒴甙（6）的^{13}C NMR谱（表1）可以看出前者比后者少了C_5-OH。我们推定甙A的结构与文献报道的hydroxy-β-ionone glucoside一致[3]。

甙G自热甲醇中重结晶为针晶（得率约为0.002%），$C_{21}H_{22}O_{14}$，mp 193—194°C，薄层层析R_f值比aucubin明显偏低。甙G的IR、UV示它和aucubin一样具有C_9型环烯醚萜甙类化合物的特征（ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1650；λ_{max}^{MeOH} nm：204）。比较甙G和aucubin（3）的^1H NMR谱发现，除了在δ 3.20—4.20 ppm范围内醣基的氢质子数目显著增加（12个）外，甙元部份的氢质子数目、δ值、J值及峰形均极为相似，差异甚微（表2），提示甙G可能是甙元结构与aucubin相同的双醣甙。至目前为止，已发现的桃叶珊瑚甙元的二醣甙仅有aucubigenin-1-β-isomaltoside（4，amorph，$[\alpha]_D$ -16.6°）[4]和10-O-β-glucosyl-aucubin（5，mp 248—250°〔d〕，$[\alpha]_D$-122°）[5]。比较4、5和G的^1H NMR数据（表2）可看出甙G和4的结构相近，而与5差别较大〔10-Hz：δ 4.60 ppm（5）；δ 4.29（2）；δ 4.32（4）〕，指示甙G中的两个醣以双醣形式连接在

1986-04-25收稿

* 现已调广州华南植物研究所。

C_1上。甙G经酸水解后纸层析检查仅有葡萄醣存在。甙G的^{13}C NMR谱与aucubin(3)比较（表3）进一步证明两个葡萄醣1→6键合成双醣（C_1' δ98.3，C_1'' δ105.6，C_6'由δ63.1低场位移至δ71.3 ppm)[6]，其乙酰化衍生物的MS裂解碎片m/e:619，618亦证明双醣存在（图3，碎片d）。两个葡萄醣1→6键合为双醣有两种形式，一是α式（isomaltose），另一是β式（gentiobiose）。文献报道aucubigenin-1-O-β-gentiobioside（4）内侧醣C_6'比aucubin（3）的C_6'低场位移约5 ppm[4]，而在甙G中C_6'向低场位移达8 ppm，因此应为1→6 β键合的龙胆双醣[6]。基于以上分析，甙G的结构应为桃叶珊瑚甙元-1-O-β-龙胆双醣甙（aucubigenin -1-O-β-gentiobioside，2）。

表1 羟基-β-紫罗兰酮葡萄醣甙（1a）和黑朔甙（6）的^{13}C NMR数据

Table 1 ^{13}C NMR data of hydroxy -β- ionone glucoside (1a) and malesmoside (6).

	1a	1b	6		1a	1b	6
C_1	78.5	78.8	79.5	CH_3	27.2	26.6	27.5
C_2	81.41	83.1	81.9		27.2	26.3	24.5
C_3	30.87	32.4	25.3		25.2	24.7	23.5
C_4	17.3	17.5	24.5		22.1	21.0	22.0
C_5	35.7	35.8	77.9	C_1'	96.9	94.8	97.2
C_6	38.6	38.6	41.5	C_2'	74.0	71.5	74.2
C_7	151.2	149.9	149.3	C_3'	77.8	73.4	76.6
C_8	130.1	131.2	131.0	C_4'	70.6	68.7	70.6
C_9	198.3	198.8	198.5	C_5'	76.6	71.8	75 6
				C_6'	61.5	62.3	61.7

注 1a，6溶剂DMSO，TMS内标准，1b溶剂$CDCl_3$，TMS内标准。[3]

表2 化合物2、3、4和5的^{1}H NMR数据

Table 2 ^{1}H NMR data of compounds 2, 3, 4 and 5 (δ, ppm)

Compound	H_1	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7	H_9	H_{10}	
2	5.32d	6.31dd	5.13dd	2.76m	4.53	5.88	3.10dd	4.29	3.20—4.20
(D_2O)	(5.7)	(6.2, 1.8)	(6.2, 3.8)		br.s	br.s	(5.7, 6.3)	br.s	12H
3	5.30d	6.31dd	5.12dd	2.80m	4.58	5.85	3.13dd	4.31	3.20—4.20
(D_2O)	(5.0)	(6.0, 1.5)	(6.0, 3.8)		br.s	br.s		br.s	6 H
4	5.26d	6.33dd	5.16dd	2.82m	4.58	5.88	3.16	4.32	
(D_2O)	(5.0)	(6.3, 1.7)	(6.3, 3.7)		br.s	br.s		br.s	
5	5.27d	6.35dd	5.16dd	2.80m	4.60	6.04	3.30m	4.60	
(D_2O)	(5.0)				m	m			

表 3　化合物 2，3 和 4 的 ^{13}C NMR 数据

Table 3　^{13}C NMR data of compounds 2，3，4 and 5

C	2	3	4	C	2	3	4
1	101.1	100.6	96.31	9	49.1	49.5	47.19
3	142.3	141.9	140.27	10	62.2	62.1	60.28
4	107.9	107.3	106.08	1′	98.3	97.8	
5	45.2	45.2	43.29	6′	71.3	63.1	66.64
6	83.3	82.3	81.37	1″	105.6	—	
7	131.4	130.5	129.71	6″	63.4	—	61.44
8	149.4	148.6	147.41				

化合物 2，3 D_2O 为溶剂，DSS 为内标准；化合物 4 D_2O 为溶剂 [4]。

2　R = gentiobiosyl，R′ = H
3　R = glucosyl，R′ = H
4　R = isomatosyl，R′ = H
5　R = R′ = glucosyl

1a　R = R′ = H
1b　R = Ac，R′ = H
6　R = H，R′ = OH

图 1

m/e 167 (4)
−H_2O　−CH_2O
m/e 149 (10)　m/e 137 (2)
M^{+} 508 (0)
m/e 163 (3)
−H_2O
m/e 145 (3.5)
m/e 221 (7)　−H_2O　m/e 203 (8)　−H_2O　m/e 185 (0.5)

图 2　甙 G 的质谱碎片图

Fig. 2　The fragments of glucoside G.

图 3 甙G九乙酸酯的质谱碎片图

Fig. 3 The fragments of glucoside G nona-acetate

实 验

化合物熔点用微量熔点测定仪测定（未校正）。IR用IR-450型仪测定。^{1}H NMR谱用WH-90型仪测定。^{13}C NMR谱用FTWH-90型仪在22.63 MHz下测定。MS谱用Finnigan-4510型仪测定，20eV电子轰击电离源。

1.分离 黑蒴根的水溶部份经活性碳柱层析[2]，自水：乙醇＝9：1洗脱部份得到甙G，自7：3—6：4洗脱部份得到甙A。

2.甙A 无色针晶，mp 215—217°C，$C_{19}H_{32}O_8$（$M^+=388$），薄层层析〔硅胶G板，溶剂系统：A、氯仿:丙酮:甲醇:水＝30:20:15:5； B、氯仿：甲醇＝4：1〕显示一点，R_f值比黑蒴甙略高。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3540，3250（OH），1679，1650（-CH=CH-CO-），1394，1364（$>CMe_2$），990（反式-CH=CH-）；^{1}H NMR（D_2O，δ值按δ H_{OD} 4.80 ppm推算）：0.88（3H、s），1.22（6H，s），2.43（3H，s），4.68（1H，d，J＝7.6 Hz），6.34（1H，d，J＝16.4 Hz），7.53（1H，d，J＝16.4 Hz），3.30—4.20（6H，m），1.30—2.10（6H）。

甙A经醋酐-吡啶乙酰化得四乙酸酯衍生物，mp 185—187°C，IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3550，1743，1676，1640，987。^{1}H NMR（$CDCl_3$，TMS，δ）：0.82（3H，s），1.10（3H，s），1.19（3H，s），2.01，2.03，2.04，2.09（各3H，s，4×OAc），2.31（3H，s），4.10（2H，m），4.71（1H，d，J＝7Hz），6.20（1H，d，J＝16.4Hz），7.31（1H，d，J＝16.4Hz）。

甙A及其四乙酸酯衍生物的^{13}C NMR数据见表1。

3.甙G 无色针晶，mp 193—194°C，$C_{21}H_{32}O_{14}$，$[\alpha]_D^{23}-77°$（水），薄层层析（硅胶G板，溶剂系统A及B）示一点，R_f值比aucubin明显偏低。UV λ_{max}^{MeOH} nm：204。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1640。^1H NMR及^{13}C NMR数据见表2及表3。

甙G经醋酐-吡啶乙酰化得九乙酸酯衍生物$C_{39}H_{50}O_{23}$，无色结晶，mp 173—175°C。^1H NMR（$CDCl_3$，TMS，δ）：1.98，2.05，2.07，2.10，2.13（各3H，s，5×OAc），2.02（12H，s，4×OAc）。

甙G及其乙酰化衍生物MS见图2及图3。

参 考 文 献

1 杨仁洲，周俊，云南植物研究 1981；3（3）：332—358

2 杨仁洲，周俊，郑启泰，J.克拉弟．云南植物研究 1983；5（2）：213—218

3 Endo Thoru, Taguchi Heihachiro, Sasaki Hiroshi, Yosioka Itiro. *Chem Pharm Bull* 1979; 27(11): 2807—2841

4 Bianco A, Bonini C, Guiso M, Iavarone C, Trogolo C. *Gazz Chim Ital.* 1978; 108(1—2):17—20

5 Esposito P, Scarpati M L. *Gazz Chim Ital* 1970; 100:836—842

6 Usui T, Yamaoka N, Matsuda K, Tuzimura K, Sugiyama H, Seto S. *J Chem Soc Perkin Trans* 1973; 1:2425—2432

THE MONOTERPENOIDE GLUCOSIDES FROM MELASMA ARVENSE

Yang Renzhou*, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract From the root of *Melasma arvense* (Benth.) H.-M., aucubigenin-1-O-β-gentiobioside (2), a new iridoid glucoside and hydroxy-β-ionone glucoside (1) was obtained. Their structures were establlished by spectroscopic analysis.

Key words *Melasma arvense*; New iridoid glucoside

* has been transfered to South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou.